

ИОННАЯ ПРОВОДИМОСТЬ И КОЭФФИЦИЕНТ ХИМИЧЕСКОЙ ДИФФУЗИИ ДВОЙНОГО ПЕРОВСКИТА $\text{PrBaCo}_{1.6}\text{Fe}_{0.4}\text{O}_{6-\delta}$

Малышкин Д.А., Иванов И.Л., Цветков Д.С.

Уральский федеральный университет
620002, г. Екатеринбург, ул. Мира, д. 19

Важное место в поиске и создании новых материалов, перспективных для использования в качестве электродов твердооксидных топливных элементов, кислородных мембран занимают сложные оксиды со структурой двойного перовскита, такие как $\text{PrBaCo}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_{6-\delta}$, обладающие смешанной электронно-ионной проводимостью и быстрым кислородным транспортом. Однако данные касающиеся таких ключевых свойств, как кислород-ионная проводимость и коэффициент химической диффузии весьма ограничены. Поэтому целью данной работы является изучение электронного и ионного транспорта в частично замещенном кобальтите празеодима-бария $\text{PrBaCo}_{1.6}\text{Fe}_{0.4}\text{O}_{6-\delta}$.

Синтез образцов для исследования осуществляли по глицерин-нитратной технологии. Чистота всех исходных реактивов превышала 99%. Заключительный отжиг был проведен при 1373 К на воздухе, с последующим охлаждением до комнатной температуры со скоростью 100 К/час. Для измерения электронной (кислород-ионной) проводимости из синтезированных порошков под давлением 30–40 атм (80 атм) были спрессованы бруски (таблетки). Спрессованные изделия спекали при температуре 1513 К на воздухе в течение 12 часов с последующим медленным охлаждением до комнатной температуры со скоростью 100 К/час. Во избежание припекания образцов к платиновой чаше использовали подложку из спекаемого материала.

Фазовый состав и кристаллическую структуру полученных оксидов анализировали при комнатной температуре на воздухе (с использованием $\text{Cu-K}\alpha$ -излучения) методом рентгенофазового и рентгеноструктурного анализа, соответственно. Исследования проводили на дифрактометрах ДРОН-6 и Equinox-3000. Уточнение параметров кристаллической структуры из дифракционных данных осуществлялось методом полнопрофильного анализа Ритвелда в программной среде "FullProf".

Общую удельную электропроводность измеряли на спеченных образцах четырехконтактным методом на постоянном токе в зависимости от температуры и парциального давления кислорода в интервалах $973 \leq T, \text{ К} \leq 1323$ и $10^{-5} \leq P(\text{O}_2), \text{ атм} \leq 0.21$, соответственно.

Коэффициент химической диффузии и кислород-ионную проводимость изучали поляризационным методом как функцию от температуры и парциального давления кислорода в интервалах $873 \leq T, \text{ К} \leq 973$

и $10^{-5} \leq P(O_2)$, атм ≤ 0.21 , соответственно. Измерения проводили на специально сконструированной установке с использованием циркониевых блокирующих электродов. При этом наблюдали рост кислород-ионной проводимости с увеличением температуры и падением $P(O_2)$.

Работа выполнена при финансовой поддержке ФЦП «Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития научно-технологического комплекса России» на 2007-2013 гг.

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ НАНОКЛАСТЕРНОГО ПОЛИОКСОМЕТАЛЛАТА Mo_{132} С ОРГАНИЧЕСКИМИ РАСТВОРИТЕЛЯМИ

Моричева Н.А., Тонкушина М.О., Сафронов А.П., Остроушко А.А.

Уральский федеральный университет
620002, г. Екатеринбург, ул. Мира, д. 19

Кеплераты или нанокластерные полиоксометаллаты со структурой букибола – сравнительно молодой и малоизученный класс соединений, обладающих уникальной структурой. Такие кластеры имеют сферическую форму молекулы с внутренней полостью, в обычных условиях заполненной водой, которую могут замещать другие гостевые молекулы. Интерес, как с фундаментальной, так и с практической точек зрения представляет изучение взаимодействия кеплератов с веществами различной природы.

Нами был выбран представитель данного класса – нанокластер $(NH_4)_{42}[Mo_{72}^{VI}Mo_{60}^V O_{372}(CH_3COO)_{30}(H_2O)_{72}] \cdot 300H_2O \cdot 10CH_3COONH_4$ (Mo_{132}). Mo_{132} был получен первым в ряду кеплератов, он является исходным для получения целого ряда подобных соединений.

Ранее нами была изучена сорбция полиоксометаллатом Mo_{132} летучих органических растворителей из паровой фазы. Было показано, что кластер Mo_{132} способен сорбировать из паровой фазы как полярные, так и неполярные органические вещества. В процессе сорбции может участвовать, по-видимому, поверхность молекулы полиоксометаллата и его внутренняя полость.

Методом изотермической калориметрии в данной работе изучено взаимодействие твердого нанокластерного полиоксометаллата Mo_{132} с рядом органических растворителей в жидком состоянии, как полярных, так и неполярных. Образец нанокластера предварительно прогревался при температуре $100^\circ C$, для удаления воды, как с поверхности, так и из внутренней полости, без разрушения структуры. Полученные данные представлены в таблице. Из таблицы видно, что энергетически выгодное